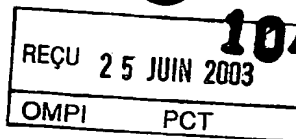


Rec'd PCT/PTO 13 DEC 2004

R E P U B L I Q U E F R A N C A I S E

PO 03/06007



10/517878

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 17 DEC 2002

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphones : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

REMISE EN DÉLIVRANCE DATE 24 JUIN 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0207768 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 24 JUIN 2002 Vos références pour ce dossier (facultatif) 83524		Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 510 W / 260599 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Yves PARENT KODAK INDUSTRIE Département Brevets CRT - Zone Industrielle 71102 CHALON SUR SAONE Cédex	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date / /
		N°	Date / /
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/>	Date / /
		N°	Date / /
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) CONCENTRE DE REVELATEUR POUR LE DEVELOPPEMENT NOIR ET BLANC DE PRODUITS PHOTOGRAPHIQUES			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		EASTMAN KODAK COMPANY	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	343 State Street	
	Code postal et ville	ROCHESTER, New York 14650-2201	
Pays		Etats-Unis d'Amérique	
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			


BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 04 JUIN 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0207768 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI DB 540 W / 260399
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		83524
<input checked="" type="checkbox"/> MANDATAIRE		
Nom		PARENT
Prénom		Yves
Cabinet ou Société		KODAK INDUSTRIE
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 8623
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	71102 CHALON SUR SAONE Cédex
N° de téléphone (facultatif)		03 85 99 73 50
N° de télécopie (facultatif)		03 85 99 10 11
Adresse électronique (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> INVENTEUR (S)		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
<input checked="" type="checkbox"/> RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<input checked="" type="checkbox"/> RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Yves PARENT - Mandataire N° 422-5/PP.094		VISA DE LA PRÉFECTURE M. D. L. INPI

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**CONCENTRE DE REVELATEUR POUR LE DEVELOPPEMENT NOIR
ET BLANC DE PRODUITS PHOTOGRAPHIQUES**

La présente invention concerne un nouveau concentré de révélateur aqueux pour le développement en noir et blanc de produits photographiques aux

5 halogénures d'argent.

Un révélateur peut comprendre différents agents développeurs. De tels agents développeurs sont décrits dans Chimie et Physique photographiques, P. Glafkides Chapitre IX, pages 152-170, cinquième édition. En général, on utilise un agent développeur principal en association avec un agent développeur

10 auxiliaire. Dans certains cas, on observe un effet synergique entre le développeur principal et le développeur auxiliaire ou "co-développeur", c'est-à-dire que l'activité combinée du mélange de ces deux agents est supérieure à la somme des activités de chacun de ces agents utilisé séparément dans la même solution. Ce phénomène appelé "suradditivité" est expliqué par Mason dans "Photographic

15 Processing Chemistry", Focal Press, London, 1975.

Les polyphénols, par exemple l'hydroquinone, ainsi que les réductones, par exemple les composés du type acide ascorbique, sont les développeurs principaux les plus utilisés en pratique dans les solutions de révélateurs noir et blanc.

20 Parmi les co-développeurs les plus souvent utilisés se trouvent les aminophénols, tels que l'Elon[®] (méthyl-p-aminophénol sulfate), les 1-phényl-3-pyrazolidones ou Phénidones, telles que la Phénidone-A (1-phényl-3-pyrazolidone), la Phénidone-B (1-phényl-4 méthyl-3-pyrazolidone), la Dimézone (1-phényl-4,4'-diméthyl-3-pyrazolidone), la Dimézone-S (1-phényl-4-méthyl-4'-

25 hydroxyméthyl-3-pyrazolidone). Des exemples représentatifs supplémentaires d'aminophénols et de phénidones sont décrits dans les brevets US 2 688 549, 2 691 589, 3 865 591, 4 269 929 4 840 879 et 5 236 816, et dans l'article de G.E. Ficken et B. G. Sanderson, The Journal of Photographic Science, Vol.11, 1963 , pages 157-164.

30 Les révélateurs photographiques peuvent être vendus sous forme de solutions diluées prêtes à l'emploi ou être également conditionnés sous la forme de

poudres à dissoudre dans l'eau ou de concentrés liquides à diluer avant utilisation. Le conditionnement d'un révélateur dépend de la solubilité et de la stabilité de ses différents constituants ainsi que des préférences de l'utilisateur. La tendance actuelle est de diminuer le nombre de composants dans les kits et le volume des emballages pour réduire les coûts. Une solution consiste à utiliser des révélateurs très concentrés, mais ceux-ci doivent alors présenter une grande stabilité lors de leur stockage.

Les co-développeurs de type 3-pyrazolidone traditionnels présentent l'inconvénient d'avoir une solubilité dans l'eau insuffisante. Ainsi, lorsque l'on utilise comme co-développeur la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone dans un concentré de révélateur, ce concentré de révélateur peut rester longtemps stable dans un état supersaturé puis donner, en cas d'exposition aux basses températures ou en présence d'autres facteurs mal déterminés, une précipitation de la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone, rendant le concentré de révélateur inutilisable.

Une solution consisterait à utiliser un solvant auxiliaire, du type diéthylène glycol. Mais ceci entraînerait une augmentation de la demande biochimique en oxygène du révélateur, ainsi qu'une augmentation des coûts, ce qui n'est pas acceptable.

Du fait de la mauvaise solubilité de la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone, il n'est pas envisageable de fabriquer un révélateur monocomposant sous forme de poudre, qui serait facilement soluble dans l'eau à température ambiante. Un révélateur bi-composant sous forme de poudre présente l'inconvénient de multiplier les emballages, d'augmenter les coûts et de diminuer les facilités d'utilisation.

Une autre solution pour améliorer la solubilité a consisté à introduire des groupements solubilisants dans les composés de type 3-pyrazolidone. L'article du Zhurnal Nauchnoi i Prikladnoi Fotografii i Kinematografii 10, (5), 321-329 (1963) de V. L. Abritalin et al décrit des révélateurs photographiques comprenant de l'hydroquinone et de très nombreux dérivés des 3-pyrazolidones dont certains portent des groupes solubilisants

directement fixés sur le noyau benzénique. Mais, selon cet article, l'introduction des groupes solubilisants carboxy ou sulfo sur le cycle benzénique amène une chute importante de suradditivité. Cette tendance est aussi constatée par G. E. Ficken et B.G. Sanderson, dans The Journal of Photographic Science, Vol 11, 1963, pages 5 157-160, qui rapportent que l'introduction d'un groupe carboxylique sur la phénidone diminue la suradditivité des mélanges Phénidone/hydroquinone.

Les révélateurs à base d'hydroquinone donnent en général de bons résultats, mais présentent des inconvénients en ce qui concerne la santé et la protection de l'environnement. C'est pourquoi l'acide ascorbique est employé à la 10 place de l'hydroquinone en association avec des phénidones dans de nombreuses compositions de révélateurs.

Le brevet US-A-5 780 212 décrit un révélateur comprenant comme développeur principal un composé de type acide ascorbique et comme co-développeur de nouveaux composés de type 3-pyrazolidone qui présentent une 15 solubilité améliorée. Or, les développeurs de type acide ascorbique sont sensibles à l'oxydation. Il est donc nécessaire d'ajuster les temps de développement, la géométrie des cuves de traitement et la formulation des révélateurs pour minimiser l'oxydation et obtenir des résultats sensitométriques comparables à ceux obtenus avec des développeurs de type hydroquinone. Le brevet US-A-5 837 434 propose 20 d'utiliser des accélérateurs de développement pour remédier à ces inconvénients.

L'hydroquinone peut également être remplacée par de l'acide hydroquinonesulfonique ou un de ses sels. La publication GB-A-2 329 973 décrit un révélateur prêt à l'emploi, contenant de l'acide hydroquinonesulfonique comme développeur principal et un co-développeur qui peut être la 4-méthyl-4- 25 hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone. Afin d'obtenir des résultats sensitométriques identiques à ceux obtenus avec un révélateur utilisant une combinaison hydroquinone/Métol®, il est nécessaire d'ajouter un accélérateur de développement qui est un polyglycol de poids moléculaire moyen compris entre 200 et 600 g/mol. Ce document ne mentionne pas d'autres formes d'utilisation que 30 la forme diluée prête à l'emploi et n'aborde pas le problème de précipitation que

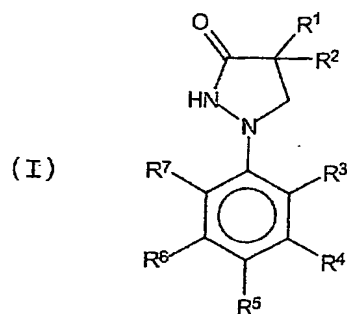
peuvent rencontrer les concentrés de révélateur en une seule part, contenant de la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone.

La présente invention propose un concentré de révélateur aqueux, en une seule part, qui reste stable et ne présente pas de problème de précipitation lors de son stockage, et qui permet d'obtenir un révélateur prêt à l'emploi gardant un effet de suradditivité similaire aux révélateurs existants et permettant d'obtenir des résultats sensitométriques comparables à ceux obtenus avec des développeurs de type hydroquinone pour une durée de traitement identique sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un accélérateur de développement.

Le concentré de révélateur aqueux pour le développement noir et blanc selon la présente invention est sans hydroquinone, comprend comme développeur principal de l'acide hydroquinonesulfonique ou un de ses sels, et il est caractérisé en ce que

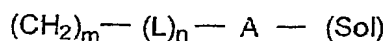
- a) il comprend comme co-développeur un mélange constitué de 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone et d'au moins un co-développeur du type 3-pyrazolidone de formule (I),
- b) la concentration en 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone est inférieure à la solubilité de la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone mesurée à 18°C dans un révélateur de composition similaire audit concentré de révélateur mais ne comprenant pas de co-développeur, et
- c) la quantité de co-développeurs du type 3-pyrazolidone de formule (I) est comprise entre 2% et 60% en mole par rapport à la quantité totale de co-développeurs, le co-développeur du type 3-pyrazolidone de formule (I) étant:

5



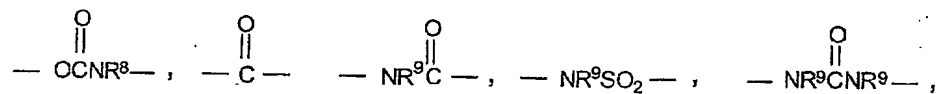
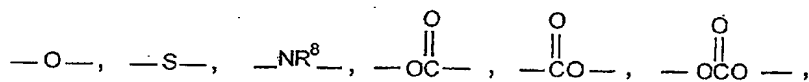
où R^1 et R^2 chacun séparément représentent l'hydrogène, un groupe alkyle substitué ou non, ou un groupe représenté par la formule :

5



où m est de 0 à 5 et n est 0 ou 1,

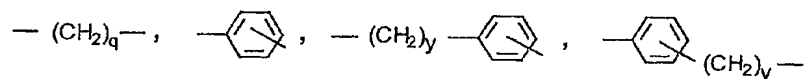
L représente un groupe divalent choisi parmi



10

où $R^8 = R^9$ ou $A-(Sol)$, $R^9 = H$, alkyle ou aryle ;

A représente un groupe divalent choisi parmi

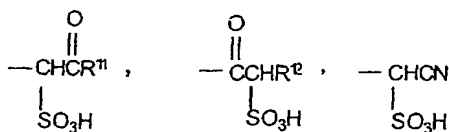


où q est compris entre 0 et 5, et y est compris entre 1 et 3 ;

15

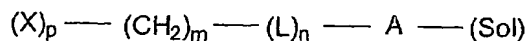
(Sol) est un groupe solubilisant choisi parmi :

CO_2H , SO_3H , SO_3K , $NHSO_2R^{10}$, SO_2NH_2 , SO_2NHR^{10} ,
polyhydroxyalkyl,



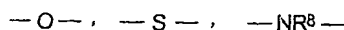
où R^{10} est alkyle ou aryle, R^{11} est OH, alkyle ou aryle et R^{12} est l'hydrogène, alkyle ou aryle ;

5 R^3 à R^7 dans la formule (I) représentent chacun séparément l'hydrogène, un groupe alkyle, alkoxy substitué ou non, aryloxy substitué ou non, ou un groupe représenté par la formule :



où $p = 0$ ou 1 ;

10 X représente un groupe divalent choisi parmi



$m, L, n, A, (\text{Sol})$ et R^8 sont tels que définis précédemment, avec la condition supplémentaire qu'au moins l'un des radicaux R^1 à R^7 doit contenir un groupe (Sol).

15 La présente invention concerne également une solution de révélateur prête à l'emploi, susceptible d'être obtenue par dilution du concentré de révélateur décrit ci-dessus.

La présente invention concerne également un procédé de développement photographique noir et blanc ou pour l'étape de développement
20 noir et blanc des films et papiers couleur inversibles, consistant à mettre en contact un produit photographique exposé avec une solution de révélateur prête à l'emploi, susceptible d'être obtenue par dilution du concentré de révélateur décrit ci-dessus.

Le concentré de révélateur selon la présente invention et sa solution prête à l'emploi peuvent être utilisés pour développer des produits en noir et blanc,
25 comme les produits pour les arts graphiques, les produits radiographiques, les films et les papiers photographiques noir et blanc, les microfilms ou pour l'étape de développement noir et blanc des films et des papiers couleur inversibles.

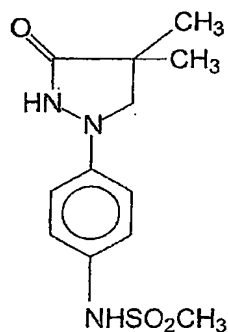
D'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description ci-après, en référence aux dessins dans lesquels:

- les figures 1 et 2 représentent les courbes sensitométriques obtenues avec des révélateurs témoins et avec des révélateurs selon la présente invention
- 5 utilisés pour l'étape de développement noir et blanc de films couleur inversibles.

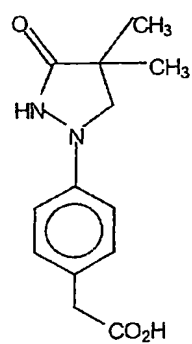
Le concentré de révélateur aqueux selon la présente invention comprend comme développeur principal des halogénures d'argent de l'acide hydroquinonesulfonique ou un de ses sels. De préférence, on utilise de l'hydroquinone-monosulfonate de potassium.

- 10 Le co-développeur est constitué d'un mélange de 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone et d'un co-développeur du type 3-pyrazolidone de formule (I) telle que définie ci-dessus. Ces co-développeurs de formule (I) présentent en général des groupes solubilisants qui ne sont pas rattachés directement au noyau phényle ou au noyau pyrazolidino et sont décrits
- 15 dans les brevets US-A-5 780 212, US-A-5 942 379.

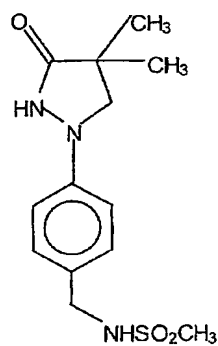
Des exemples de composés de type 3-pyrazolidone de formule (I) utiles dans la présente ont les formules suivantes:



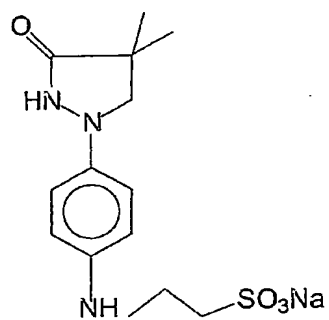
(I)



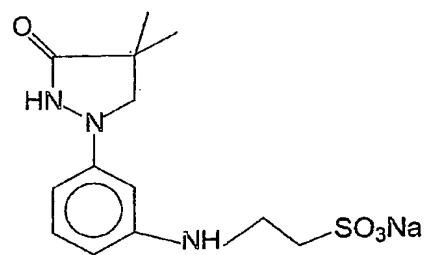
(2)



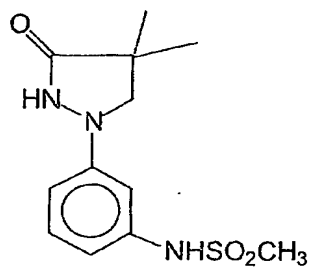
(3)



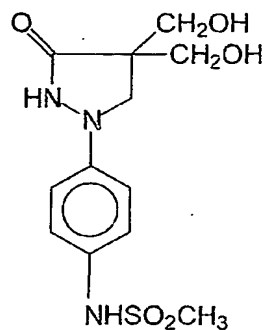
(4)



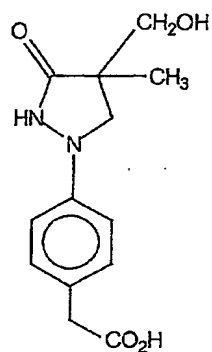
(5)



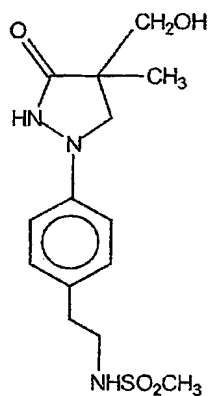
(6)



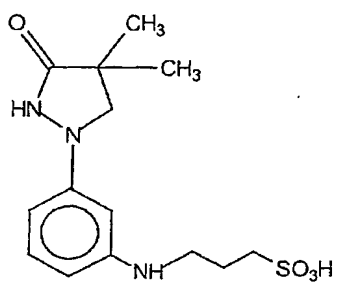
(7)



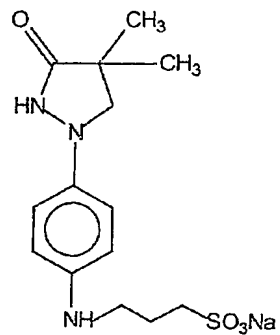
(8)



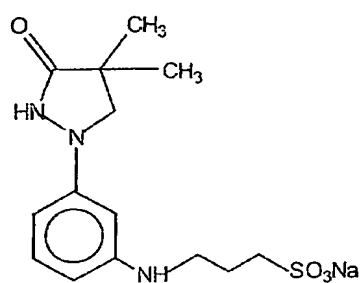
(9)



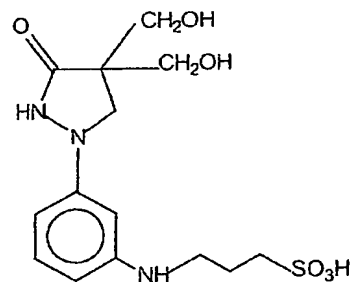
(10)



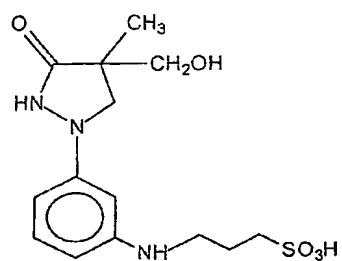
(11)



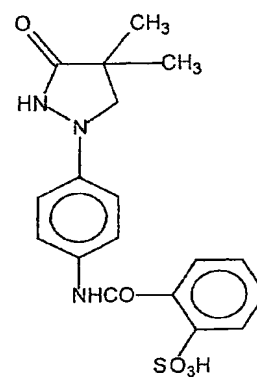
(12)



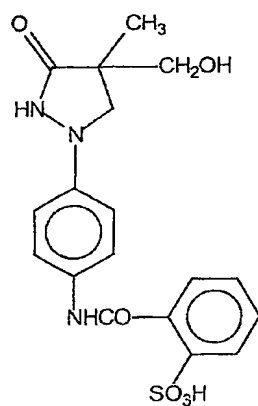
(13)



(14)

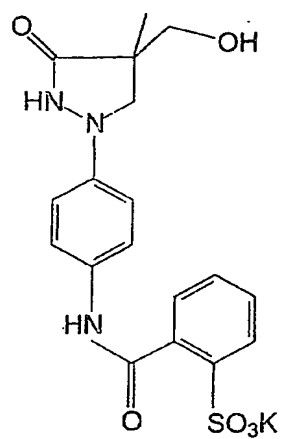


(15)

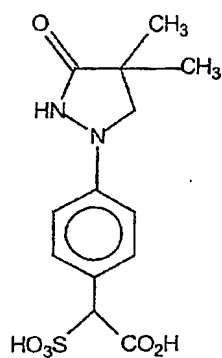


(16)

11



(17)



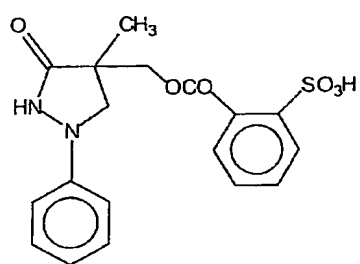
(18)

5

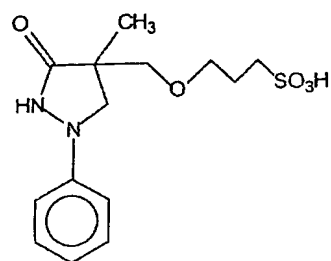
Les composés du type 3-pyrazolidone (1) et (17) sont particulièrement préférés.

10

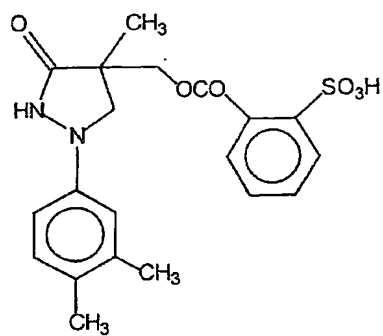
D'autres composés du type 3-pyrazolidone utiles dans la présente invention ont les formules suivantes:



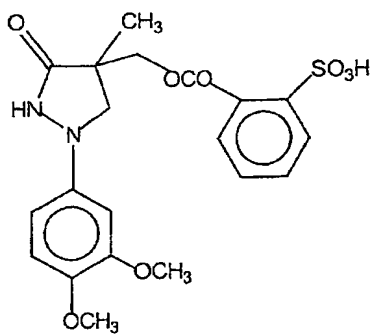
(19)



(20)

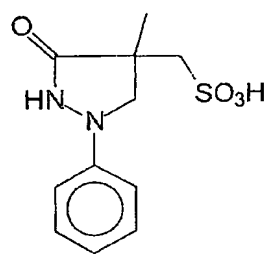


(21)

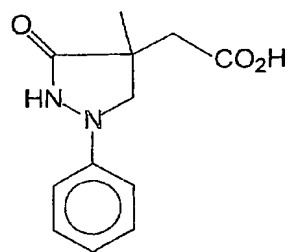


(22)

5



(23)



(24)

Dans le concentré de révélateur, la concentration en 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone est inférieure à la solubilité de la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone mesurée à 18°C dans un révélateur de composition similaire audit concentré de révélateur mais ne

5 comprenant pas au départ de co-développeur. Cette solubilité est mesurée en ajoutant 1 gramme de 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone dans 100 ml du concentré de révélateur testé. L'échantillon est conservé à 18°C et est agité quotidiennement. Au bout d'une semaine, on filtre l'échantillon au moyen d'un filtre de 3 µm. On analyse le surnageant par chromatographie.

10 Dans le concentré de révélateur selon l'invention, la concentration en développeur principal de type acide hydroquinonesulfonique est comprise entre 50 et 150 g/l, et de préférence comprise entre 80 et 120 g/l et le rapport en poids développeur principal/ 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone est de préférence supérieur à 10 pour garantir toute l'efficacité du
15 révélateur prêt à l'emploi.

La quantité de co-développeurs du type 3-pyrazolidone de formule (I) est comprise entre 2% et 60% en mole par rapport à la quantité totale de co-développeurs. Il est possible d'utiliser un ou plusieurs co-développeurs du type 3-pyrazolidone de formule (I) en mélange avec la 4-méthyl-4-
20 hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone.

Le concentré de révélateur selon l'invention peut contenir en plus de développeur principal et du co-développeur de nombreux additifs classiques tels qu'un antioxydant, un agent séquestrant, un agent tampon, un anti-voile, un solvant, un surfactant, des agents anti-boue, des agents promoteurs de contraste,
25 des halogénures (tels que des sels d'iodure et de bromure), un solvant de l'argent métallique (tel que les thiocyanates), et d'autres additifs connus de l'homme du métier.

L'antioxydant peut être le sulfite ou un composé capable de fournir des ions sulfite en solution aqueuses. L'antioxydant peut être un sulfite, un
30 bisulfite, un métabisulfite. Par exemple, les sels de métaux alcalins ou d'ammonium, tels que le sulfite de sodium, le sulfite de potassium, le bisulfite de

sodium, le bisulfite de potassium, le métabisulfite de sodium, de potassium ou d'ammonium, peuvent être utilisés.

L'agent tampon ou un composé capable de contrôler le pH peut être par exemple un carbonate, un bicarbonate, l'acide borique ou un sel d'acide borique, ou une alkanol amine.

Les agents séquestrants, pour piéger en particulier les ions calcium et magnésium, peuvent être des acides polyphosphoniques, des acides aminopolycarboxyliques, et leurs sels.

Dans le cadre de l'invention, la composition du concentré de révélateur est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme du métier suivant l'application envisagée.

Le concentré de révélateur selon la présente invention est dilué dans l'eau pour obtenir une solution prête à l'emploi, juste avant son utilisation. Le concentré de révélateur selon l'invention peut être dilué jusqu'à 10 fois dans l'eau.

Une dilution comprise entre 5 et 6 fois est préférée. La solution de révélateur prête à l'emploi comprend alors de préférence entre 15 et 25 g/l d'acide hydroquinonesulfonique ou d'un de ses sels comme développeur principal, entre 0,5 et 2 g/l de 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone et entre 0,5 et 2g/l de co-développeur du type 3-pyrazolidone de formule (I).

Le concentré de révélateur selon la présente invention comprend une quantité de 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone choisie de manière à être inférieure à la solubilité de la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone dans le concentré de révélateur et à ne plus être en condition de supersaturation pour ne plus présenter de problème de précipitation. D'une manière surprenante, la combinaison de la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone avec les co-développeurs du type 3-pyrazolidone de formule (I) et un développeur principal de type acide hydroquinonesulfonique permet d'obtenir un révélateur prêt à l'emploi gardant un effet de suradditivité et permettant d'obtenir des résultats sensitométriques comparables à ceux obtenus avec des révélateurs connus à base d'hydroquinone, sans qu'il soit nécessaire de rajouter des accélérateurs de développement.

L'invention est illustrée par les exemples suivants:

Exemple 1 - Synthèse du composé [4-[4,4'-diméthyl-3-oxo-1-pyrazolidinyl]phenyl]amino méthanesulfonyle (Composé (1))

- 5 A une solution de p-nitrophénylhydrazine (2g, 13,1 mol) dans de la pyridine sèche (20 ml), on ajoute par additions successives du chlorure de 3-chloropivaloyle (2,43 g, 15,7 mmol) à 5°C sous azote. On maintient le mélange réactionnel à 5°C pendant 2 heures puis on le chauffe à reflux sous azote pendant 20 heures. Le mélange est refroidi à température ambiante puis versé dans un
- 10 mélange eau/glacé (200 ml) et d'HCl concentré (20 ml) sous agitation rapide. On recueille un solide jaune par filtration sous aspiration, que l'on lave à l'eau puis que l'on sèche sous vide sur du pentoxyde phosphoreux. On obtient 2,02 g (66%) de [4-[4,4'-diméthyl-3-oxo-1-pyrazolidinyl]nitrobenzène sous forme d'un solide jaune.
- 15 On hydrogène un mélange de ce produit (2 g, 8,51 mmol) et de charbon palladié (0,1 g, 10% Pd) dans du tétrahydrofurane (250ml) sous 29 atmosphères d'hydrogène à température ambiante pendant 20 heures. On élimine le catalyseur par filtration, on agite le filtrat sous azote et on ajoute un mélange de triéthylamine (2,15g, 21,3 mmol) et de N,N-diméthylaminopyridine (10 mg). On
- 20 ajoute ensuite par additions successives du chlorure de méthanesulphonyle (1,07g, 9,36 mmol) puis on agite à température ambiante pendant 20 heures. Cette solution est concentrée sous pression réduite et ensuite versée dans un mélange eau/glacé (250 ml) et d'HCl concentré (10 ml) sous agitation. On extrait le mélange obtenu avec de l'acétate d'éthyle (3 x 100 ml), on le lave avec une
- 25 saumure (2 x 100 ml) puis on le sèche sur du sulfate de magnésium. On élimine le solvant sous pression réduite pour obtenir un solide jaune. Le produit brut est recristallisé dans de l'acétonitrile puis séché sous vide. On obtient 1,4 g (58%) du composé (1) sous forme d'un solide de couleur rose pâle. (point de fusion: 208°C)

Excmple 2 - Synthèse du composé sel de potassium de l'acide 2-[[[4-(4-(hydroxyméthyl)-4-méthyl-3-oxo-1-pyrazolidinyl]phényl]amino]carbonyl]benzènesulfonique (composé (17))

- a) On ajoute de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (67 g, 0,5 mol) à
5 du chlorure de thionyle (138 ml, 1,9 mol) à température ambiante puis on chauffe
à reflux pendant 4 heures sous agitation. On obtient une solution claire incolore
que l'on refroidit à température ambiante, puis on élimine l'excès de chlorure de
thionyle sous pression réduite. On obtient un liquide jaune pâle. Le produit brut est
purifié par distillation sous vide pour donner 84,2 g (85%) d'un composé (a) sous
10 forme d'un liquide clair incolore.
- b) A une solution de 4-nitrophénylhydrazine (136,4 g, 0,892 mol) dans de la
pyridine sèche (500 ml), on ajoute le composé (a) (177,1 g, 0,892 mol) et de
l'acide chlorhydrique par additions successives, à 5°C sous azote et sous agitation.
La vitesse d'addition est telle que la température interne est maintenue en dessous
15 de 10°C. Quand l'addition est terminée, le mélange est agité à 5°C pendant 1
heure, puis à température ambiante pendant 1 heure puis à 95°C pendant 2,5
heures. On refroidit le mélange obtenu puis on le verse dans une solution d'HCl à
15% (6 l) sous agitation et on agite ensuite pendant 1 heure. On recueille un solide
jaune par filtration sous aspiration, que l'on lave à l'eau (3 l) puis que l'on sèche
20 sous vide sur du pentoxyde phosphoreux. On obtient 189,6 g (84,7%) d'un
composé (b) sous forme d'une poudre jaune orange.
- c) On hydrogène un mélange de ce composé (b) (40 g, 0,16 mol) et de
charbon palladié (3,2 g, 10% Pd) dans du tétrahydrofurane (400 ml) sous 30
atmosphères d'hydrogène à 45°C pendant 4 heures puis à température ambiante
pendant 24 heures. Le catalyseur est filtré et le solvant éliminé sous pression
réduite. On obtient un composé (c) sous forme d'une boue verte. Ce produit brut
(c) est utilisé immédiatement pour la réaction suivante sans autre purification.
- d) On dissout 0,16 mol du composé (c) dans de l'acétonitrile (400 ml). On
obtient une solution verdâtre. On ajoute par additions successives une solution
30 d'anhydride cyclique d'acide 2-sulfobenzoïque (14,7 g, 0,08 mol) dans de
l'acétonitrile (60 ml) sous agitation rapide. Il se forme immédiatement un précipité.

On ajoute de la triéthylamine (8 g, 0,08 mol) et le précipité disparaît pour donner une solution bleue. D'autres additions sont effectuées de la manière suivante:

- 7,4 g d'anhydride dans 30 ml d'acétonitrile et 4 g de triéthylamine
- 3,7 g d'anhydride dans 20 ml d'acétonitrile et 2 g de triéthylamine
- 5 1,85 g d'anhydride dans 10 ml d'acétonitrile et 1 g de triéthylamine
- 1,85 g d'anhydride dans 10 ml d'acétonitrile et 1 g de triéthylamine
- 1,85 g d'anhydride dans 10 ml d'acétonitrile et 1 g de triéthylamine

Après ces additions, on obtient une solution rose avec un dépôt vert légèrement collant. On sépare la solution rose du dépôt vert par décantation et on agite à
10 température ambiante. Il se forme lentement un précipité blanc. La suspension est agitée toute une nuit à température ambiante. On recueille le produit par filtration sous aspiration, que l'on lave à l'acétonitrile puis que l'on sèche sous vide. On obtient 48 g (59,6 %) de triéthylamine acide 2-[[[4-[4-(hydroxyméthyl)-4-méthyl-3-oxo-1-pyrazolidinyl]phényl]amino]carbonyl]benzènesulfonique sous forme d'un
15 solide blanc (composé (d)).

e) On dégaze du DMSO par barbotage d'azote pendant environ 20 minutes. A une solution du composé (d) (7,95 g, 15,71 mmol) dans du DMSO dégazé (35 ml), on ajoute du t-butoxide de potassium (1,8 g, 16 mmol) à température ambiante, sous azote, et sous agitation. On agite la solution sous azote à température
20 ambiante pendant 3,5 heures puis on la verse par additions successives dans du tétrahydrofurane (800 ml environ) sous agitation rapide. On récupère un précipité rouge/brun, que l'on lave sous aspiration avec du THF en utilisant un entonnoir en verre fritté. On transfère ensuite rapidement le solide dans un cristalliseur en le gardant humidifié avec du THF. On sèche ensuite le solide dans un sécheur à vide
25 sur du pentoxyde phosphoreux. On obtient 6,07 g (87%) de sel de potassium de l'acide 2-[[[4-[4-(hydroxyméthyl)-4-méthyl-3-oxo-1-pyrazolidinyl]phényl]amino]carbonyl]benzènesulfonique (composé (17)) sous forme d'un solide hygroscopique rougeâtre.

Exemples 3-4

Dans ces exemples, on traite un film Kodak Ektachrome 100 ® selon le procédé Ektachrome E-6®. Ce procédé est décrit dans le manuel Z-119 "Using KODAK Chemicals, Process E-6", Cinquième Edition, publié par Eastman Kodak Company. Ce procédé comprend différents traitements successifs dans différents bains. En particulier, le premier bain correspond au premier développement noir et blanc, étape s'effectuant à 38°C pendant 6 minutes.

- Pour le premier développement noir et blanc, on utilise respectivement le révélateur témoin (exemple 3) et la solution de révélateur prête à l'emploi selon l'invention (exemple 4), obtenus à partir des concentrés de révélateur dont la composition est indiquée dans le tableau I ci-dessous. Selon ces compositions, le co-développeur utilisé dans le concentré de révélateur selon l'invention comprend 66,66 % en moles de 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone et 33,33 % en moles de composé (1). Pour un litre de solution prête à l'emploi, on utilise 190 ml du concentré de révélateur correspondant dilué dans la quantité d'eau nécessaire. Le pH des solutions de révélateur prêtes à l'emploi est de 9,68.

Tableau I

Composant	Exemple 3: témoin	Exemple 4: invention
K_2SO_3 45 %	227 ml/l	227 ml/l
NaSCN	5 g/l	5 g/l
NaBr	7 g/l	7 g/l
KOH 50%	43 g/l	43 g/l
Dequest ® 2000 ⁽¹⁾	4 g/l	4 g/l
NaOH 50%	2 ml/l	2 ml/l
Versenex ® 80 ⁽²⁾	31 g/l	31 g/l
HMMP ⁽³⁾	7,5 g/l	5 g/l
Composé (1)	-	3,4 g/l
K_2CO_3	140 g/l	140 g/l
$NaHCO_3$	60 g/l	60 g/l
KHQS ⁽⁴⁾	117 g/l	117 g/l

(1) acide nitrilotris(méthylène)trisphosphonique

(2) sel pentasodique de l'acide diéthyletriaminepentaacétique

5 (3) 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone

(4) hydroquinone-monosulfonate de potassium

Après le traitement total du film, on compare les résultats
sensitométriques obtenus. La figure 1 donne les courbes sensitométriques obtenues
10 en utilisant, lors du premier développement noir et blanc, le révélateur témoin et la
solution de révélateur correspondant respectivement aux exemples 3 et 4 pour 6
minutes de développement. On voit que, lorsque l'on utilise la solution de
révélateur obtenue à partir du concentré de révélateur selon l'invention, on obtient
des résultats sensitométriques comparables au révélateur témoin, pour une même
15 durée de traitement. La combinaison de la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-
pyrazolidone avec le composé (1) comme co-développeurs et l'hydroquinone-
monosulfonate de potassium comme développeur principal permet d'obtenir un

révélateur prêt à l'emploi gardant le même effet de suradditivité que le révélateur témoin connu.

D'autre part, on mesure la solubilité de la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone dans le concentré de révélateur en ajoutant 1 gramme de 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone dans 100 ml d'un concentré de révélateur de composition similaire à l'exemple 3 mais ne comprenant pas au départ de 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone. L'échantillon est conservé à 18°C et est agité quotidiennement. Au bout d'une semaine, on filtre l'échantillon au moyen d'un filtre de 3 µm. On analyse le surnageant par chromatographie. On mesure pour la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone une solubilité de 5,4 g/l environ à 18°C. Dans le concentré de révélateur selon l'invention (exemple 4), la concentration en 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone est de seulement 5 g/l, et donc inférieure à sa solubilité. La 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone dans le concentré de révélateur selon l'invention n'est donc plus en condition de supersaturation. Lors de son stockage, le concentré de révélateur selon l'invention ne présente pas de problème de précipitation de la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone.

Exemples 5-6

Dans ces exemples, on traite un film Kodak Ektachrome 100S Professional® selon le procédé Ektachrome E-6®, en utilisant pour le premier développement noir et blanc les solutions de révélateurs prêtes à l'emploi obtenues à partir des concentrés de révélateur dont la composition est indiquée dans le tableau II ci-dessous. Selon ces compositions, le co-développeur utilisé dans le concentré de révélateur selon l'invention comprend 55 % en moles de 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone et 45 % en moles de composé (17). Pour un litre de solution prête à l'emploi, on utilise 190 ml du concentré de révélateur correspondant dilué dans la quantité d'eau nécessaire. Le pH des solutions de révélateur prêtes à l'emploi est de 9,83.

Tableau II

Composant	Exemple 5: témoin	Exemple 6: invention
K_2SO_3 45 %	324 ml/l	324 ml/l
NaSCN 51 %	10,3 g/l	10,3 g/l
NaBr	14 g/l	14 g/l
KOH 45 %	52 g/l	52 g/l
Dequest ® 2006 ⁽¹⁾ , 40 %	7,4 g/l	7,4 g/l
DTPA.5Na ⁽²⁾ , 40 %	33 g/l	33 g/l
HMMP ⁽³⁾	6 g/l	3,8 g/l
Composé (17)	-	6,5 g/l
K_2CO_3	73,5 g/l	73,5 g/l
$NaHCO_3$	53 g/l	53 g/l
KHQS ⁽⁴⁾	97 g/l	97 g/l

(1) sel pentasodique de l'acide nitrilotris(méthylène)trisphosphonique

(2) sel pentasodique de l'acide diéthyletriaminepentaacétique

5 (3) 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone

(4) hydroquinone-monosulfonate de potassium

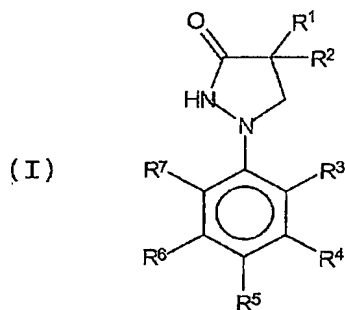
Après le traitement total du film, on compare les résultats sensitométriques obtenus. La figure 2 donne les courbes sensitométriques obtenues en utilisant, lors du premier développement noir et blanc, le révélateur témoin et la solution de révélateur correspondant respectivement aux exemples 5 et 6 pour 6 minutes de développement. On voit que, lorsque l'on utilise la solution de révélateur obtenue à partir du concentré de révélateur selon l'invention, on obtient des résultats sensitométriques comparables au révélateur témoin, pour une même durée de traitement.

La combinaison de la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone avec le composé (17) comme co-développeurs et l'hydroquinone-monosulfonate de potassium comme développeur principal permet d'obtenir un révélateur prêt à l'emploi gardant le même effet de suradditivité que le révélateur témoin connu.

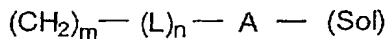
D'autre part, la solubilité de la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone dans un concentré de révélateur de composition similaire à l'exemple 5 mais ne comprenant pas au départ de 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone est mesurée à 6,1 g/l environ à 18°C. Dans le concentré de révélateur selon l'invention, la concentration en 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone est de seulement 3,8 g/l, et donc inférieure à sa solubilité. La 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone dans le concentré de révélateur selon l'invention n'est donc plus en condition de supersaturation. Lors de son stockage, le concentré de révélateur selon l'invention ne présente pas de problème de précipitation de la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone.

REVENDEICATIONS

- 1 - Concentré de révélateur aqueux pour le développement noir et blanc de produits photographiques aux halogénures d'argent, sans hydroquinone, comprenant comme développeur principal des halogénures d'argent de l'acide
- 5 hydroquinonesulfonique ou un de ses sels, caractérisé
- a) en ce qu'il comprend comme co-développeur un mélange constitué de 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone et d'au moins un co-développeur du type 3-pyrazolidone de formule (I),
- b) la concentration en 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone étant inférieure à la solubilité de la 4-méthyl-4-hydroxyméthyl-1-phényl-3-pyrazolidone mesurée à 18°C dans un
- 10 révélateur de composition similaire audit concentré de révélateur mais ne comprenant pas de co-développeur, et
- c) la quantité de co-développeurs du type 3-pyrazolidone de formule (I) étant comprise entre 2% et 60% en mole par rapport à la quantité totale de co-développeurs, le co-développeur du type 3-pyrazolidone de
- 15 formule (I) étant:

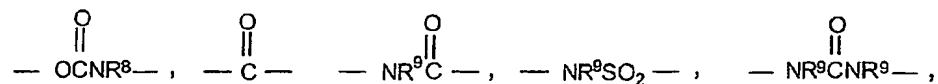
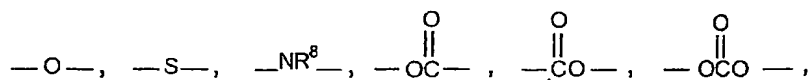


- 20 où R¹ et R² chacun séparément représentent l'hydrogène, un groupe alkyle substitué ou non, ou un groupe représenté par la formule :



où m est de 0 à 5 et n est 0 ou 1,

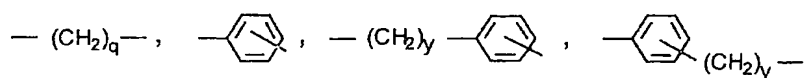
L représente un groupe divalent choisi parmi



où $R^8 = R^9$ ou A-(Sol), $R^9 = H$, alkyle ou aryle ;

A représente un groupe divalent choisi parmi

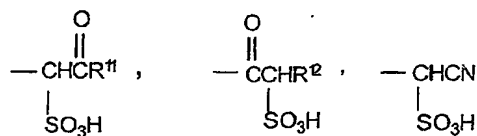
5



où q est compris entre 0 et 5, et y est compris entre 1 et 3 ;

(Sol) est un groupe solubilisant choisi parmi :

CO_2H , SO_3H , SO_3K , $NHSO_2R^{10}$, SO_2NH_2 , SO_2NHR^{10} , polyhydroxyalkyl,



10

où R^{10} est alkyle ou aryle, R^{11} est OH, alkyle ou aryle et R^{12} est

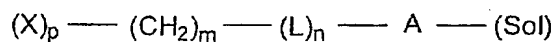
l'hydrogène, alkyle ou aryle ;

R^3 à R^7 dans la formule (I) représentent chacun séparément l'hydrogène, un

groupe alkyle, alkoxy substitué ou non, aryloxy substitué ou non, ou un

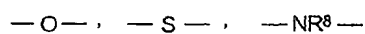
15

groupe représenté par la formule :



où p = 0 ou 1 ;

X représente un groupe divalent choisi parmi



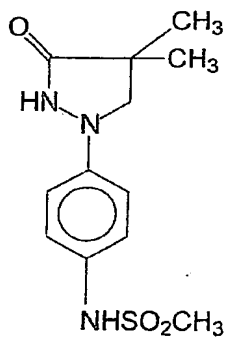
20

m, L, n, A, (Sol) et R^8 sont tels que définis précédemment

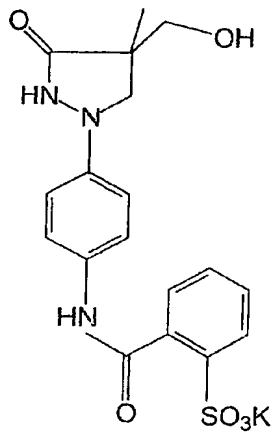
avec la condition supplémentaire qu'au moins l'un des radicaux R^1 à R^7 doit contenir un groupe (Sol).

2 - Concentré de révélateur selon la revendication 1, dans lequel le développeur principal est l'hydroquinone-monosulfonate de potassium.

3 - Concentré de révélateur selon la revendication 1, dans lequel le co-développeur (I) est

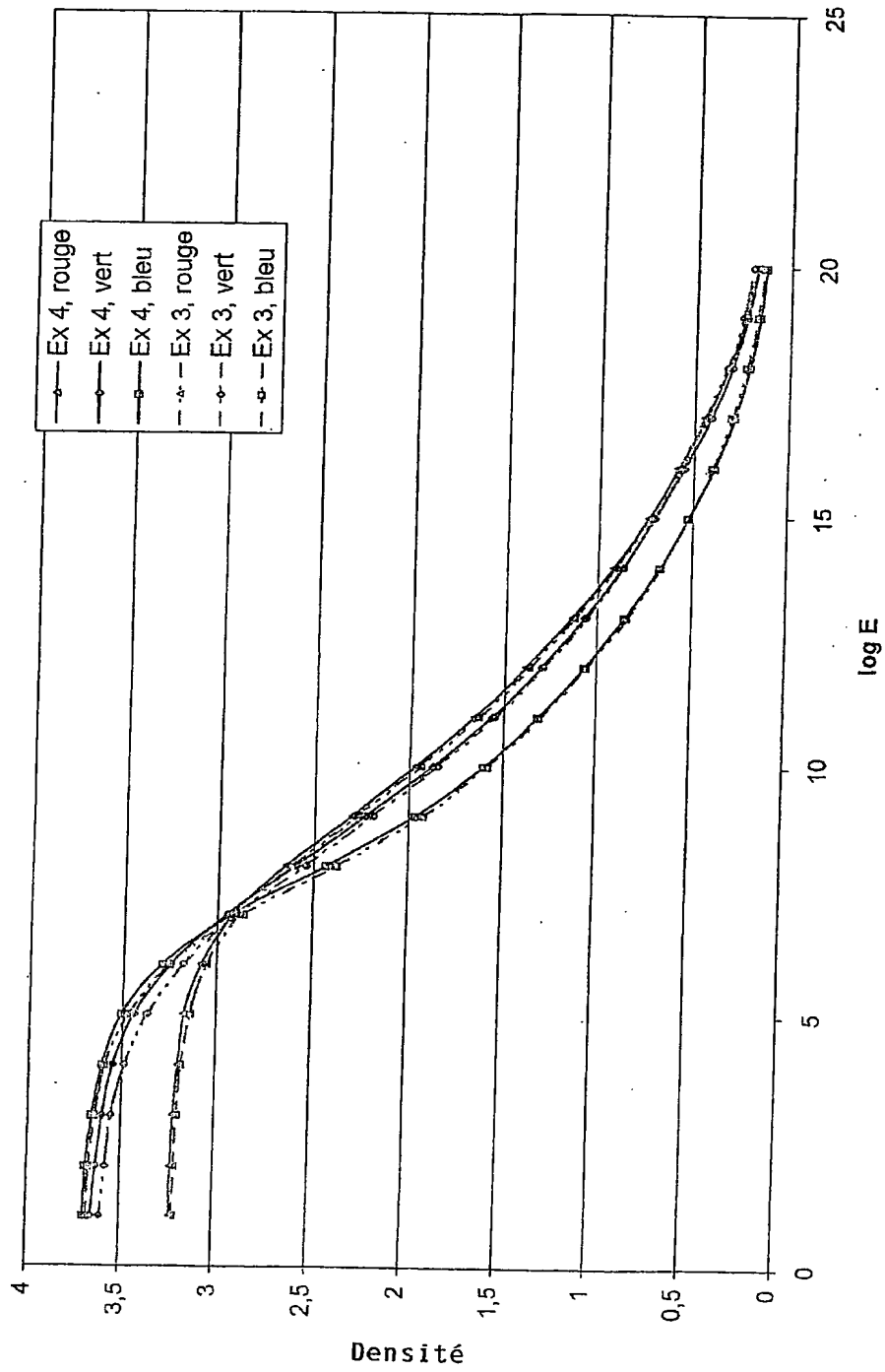


4 - Concentré de révélateur selon la revendication 1, dans lequel le co-développeur (I) est



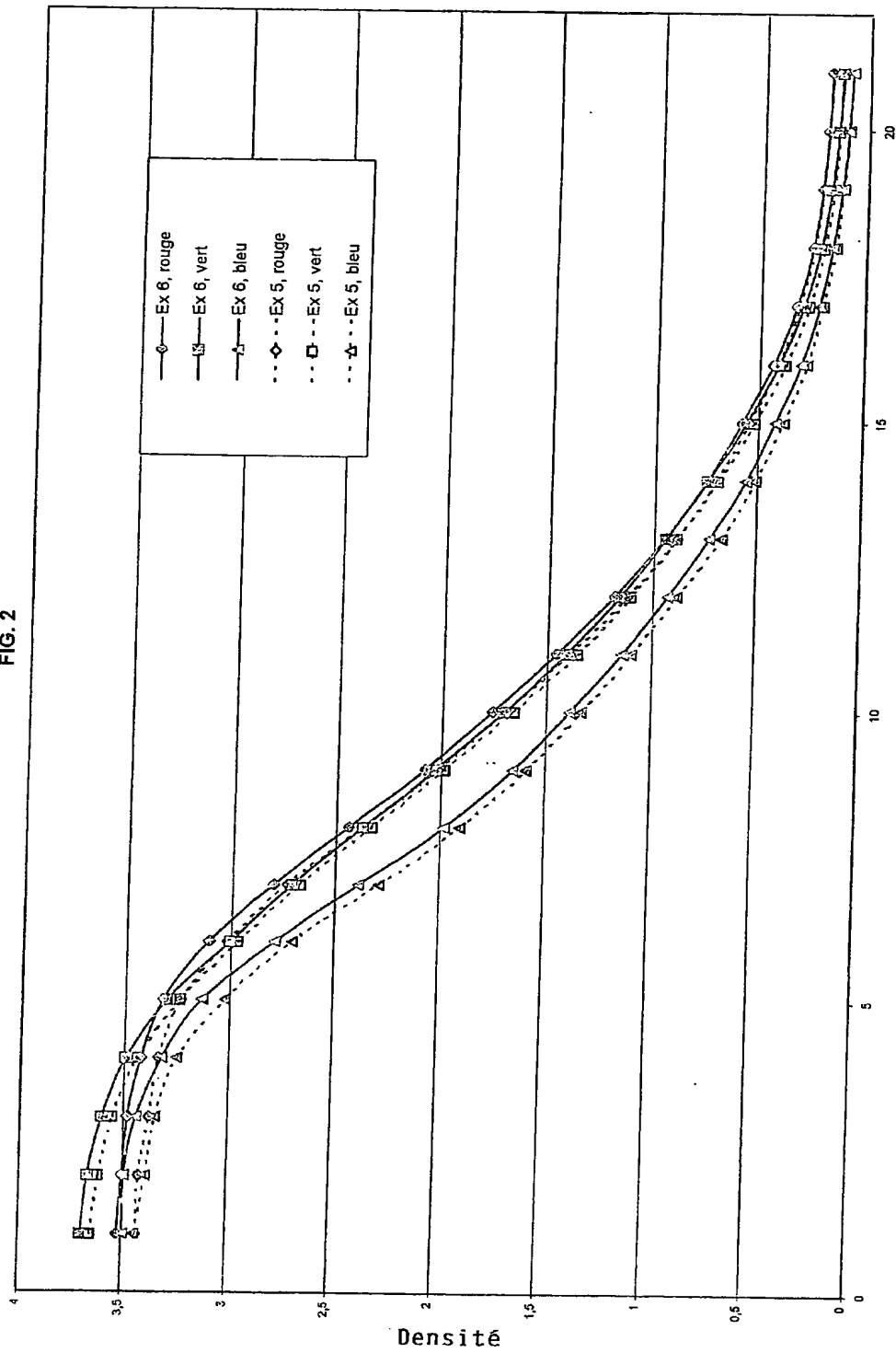
- 5 - Solution de révélateur prête à l'emploi, susceptible d'être obtenue par dilution du concentré de révélateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.
- 6 - Procédé de développement photographique consistant à mettre en contact un
5 produit photographique exposé avec une solution de révélateur susceptible d'être obtenue par dilution du concentré de révélateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

FIG. 1



2/2

FIG. 2



reçue le 11/07/02



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

CB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		83524	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 07768	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
CONCENTRE DE REVELATEUR POUR LE DEVELOPPEMENT NOIR ET BLANC DE PRODUITS PHOTOGRAPHIQUES			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
EASTMAN KODAK COMPANY			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ROUSSILHE	
Prénoms		Jacques	
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle	
	Code postal et ville	71102 CHALON SUR SAONE Cédex - FRANCE	
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE	
Nom		TSOI	
Prénoms		Siu Chung	
Adresse	Rue	Patent Department Headstone Drive	
	Code postal et ville	HARROW, Middlesex HA1 4TY - ANGLETERRE	
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK LIMITED	
Nom		HOFFMANN	
Prénoms		Andrew, Francis	
Adresse	Rue	Patent Department 343 State Street	
	Code postal et ville	ROCHESTER, New York 14650-2201 - ETATS-UNIS D'AMERIQUE	
Société d'appartenance (facultatif)		EASTMAN KODAK COMPANY	
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Chalon, le 20 juin 2002 Yves PARENT - Mandataire L. 422-5 			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.